

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14491

研究課題名(和文)ヘテロサイクルを配位子とした多積層型高分子金属錯体の創成

研究課題名(英文)Creation of Multi-decker Complexes Using Heterocycles

研究代表者

西山 寛樹(Nishiyama, Hiroki)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：60724359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまでに殆ど報告のない多積層型の高分子金属錯体を、研究発表者ら独自の合成手法により得られる各種ヘテロール類を用いることでその合成の可能性を追求した。結果として、スタンノール誘導体とリチウムとの反応により対応するスタンノールジアニオンを調整し、このジアニオンと各種遷移金属塩との反応を行うことで、多積層型高分子金属錯体の合成を行った。さらに、ヘテロ元素を配位子に付与した多積層型高分子金属錯体のモデル化合物として、ホスホール骨格を含む高分子からホスホリル配位子をもつホスファミタロセン骨格を含む共役高分子の合成を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ヘテロサイクルのジアニオン状態での安定性に着目し、これまでに詳細な検討がほとんど行われていない多積層型高分子金属錯体の合成手法の確立に挑戦し、錯体化学分野において、これまでに殆ど例を見ない構造体の創出について検討を行った。本研究により得られた多積層型高分子金属錯体は、主鎖骨格にヘテロサイクル配位子と遷移金属原子が交互に配列した特異な骨格を有する有機金属ポリマーとして位置づけることができ、従来の有機金属ポリマーとは全く異なる性質を有していることが多いに期待される新材料であり、今後それらの機能性の解明が大いに期待される。

研究成果の概要(英文)：It was pursuing the possibility of the synthesis of the multi-decker sandwich complexes, which little has been reported on. As results, the reaction of stannolyl dianion derivatives, originated from the reaction of stannole derivative with lithium, with various transition metal salts were performed to obtain the objective multi-decker sandwich complexes. The phosphametalocene-containing polymers as the model compounds of the multi-decker sandwich complexes possessing the hetero atoms in the organic ligands were also prepared from the polymer reactions of phospholy anions into polymer backbone with half-metallocene complexes.

研究分野：高分子合成

キーワード：ヘテロール 有機金属ポリマー メタロセン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属原子が2つのπ配位子によってサンドイッチされたメタロセン誘導体は、用いる金属原子由来の特異なレドックス応答性に基づく光、電気、および磁氣的機能や有機合成反応や重合における触媒能など、興味深い特性を示す例が数多く報告され、国内外を問わず盛んに研究が行われている。一般に、メタロセン誘導体のこれらの機能には金属中心の性質は勿論のこと、シクロペンタジエニル基等のπ配位子の性質が大きな影響を及ぼすことが知られており、近年、シクロペンタジエニル配位子の炭素の一部をヘテロ元素に置き換えたヘテロサイクル化合物が、特徴的な電子特性をもつメタロセン骨格の新しいタイプのπ配位子として検討されはじめています。これらのヘテロサイクルをπ配位子として用いたメタロセン骨格を主鎖に含む有機金属ポリマーを合成出来れば、配位子と用いる遷移金属種との自由な分子設計により、目的の光、電気、および磁氣的機能や優れた触媒能を有する、これまでにない有機金属ポリマーが得られると考えられる(図1)。

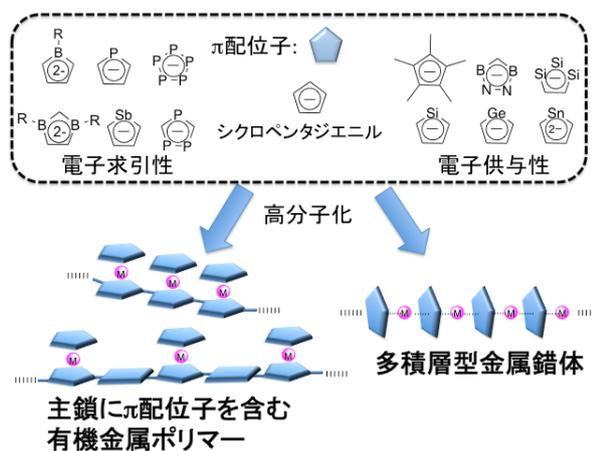


図1 本研究の概要

2. 研究の目的

ヘテロ元素を含む環状化合物(ヘテロサイクル)は、ヘテロ元素の特徴を反映し炭化水素系のみからなる環状化合物にはない、光・電子特性や反応性を示す興味深い研究対象である。例えば、第14族、第15族元素をもつヘテロール類と還元剤との反応では、ヘテロリル(ジ)アニオンを生成し、炭化水素で構成されるシクロペンタジエニルアニオンと同様に芳香族性を示すとともに特徴的な反応性を有することが示されており、新しいタイプのサンドウィッチ型錯体への変換などが報告されている(図2)。

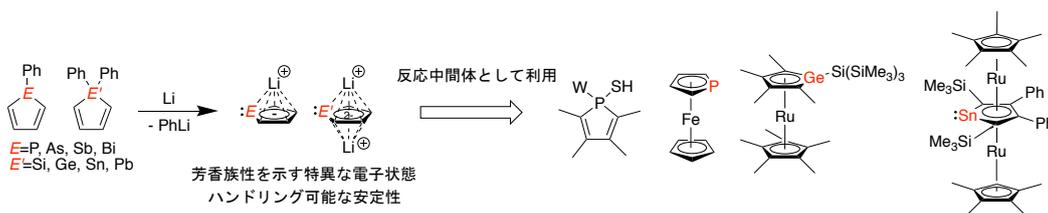


図2 ヘテロリル誘導体を反応中間体として利用した例

本研究では、ヘテロール類および同骨格をもつπ共役高分子を用い、これらから誘導されるヘテロリル(ジ)アニオン類を合成中間体として用い、機能団をもつヘテロール類やヘテロシクロペンタジエニル配位子をもつ金属錯体、およびこれらを繰返し単位にもつ機能性高分子の合成とその応用に関する研究を行う計画である。すなわち、ジアニオン状態のヘテロサイクルを二官能性モノマーと捉え、多価遷移金属塩との重縮合を行うことにより、ヘテロリル配位子と遷移金属原子が交互に積層した構造をもつ新しいタイプのマルチデッカー型の有機金属ポリマーの合成手法を確立する。

3. 研究の方法

我々はこれまでに、位置選択的に置換基を導入することが可能なチタナシクロペンタジエン誘導体が、各種ヘテロサイクルの合成における有用な合成中間体であることを見出し、これらの素反応を高分子反応に応用することにより多彩なヘテロサイクルを主鎖骨格に含むπ共役ポリマーの合成に成功している。

これまでに申請者が独自に展開してきた有機チタン化合物を経由する方法により得られるヘテロサイクル化合物の中には、ジアニオン状態においてアニオンがヘテロサイクルの上下に非局在化した状態で安定にハンドリング可能な化合物が存在する。例えば、有機チタン化合物と有機スズ試薬との反応により得られるスタンノール骨格は、リチウム等の還元剤との反応によりリチウムカチオンがヘテロサイクルの上下に配置した安定な構造(スタンノリル骨格)をとることが知られている。すなわち、スタンノリル骨格は対カチオンにリチウムカチオンを有するジアニオンとしての反応性を有するヘテロサイクルであると言える。そこで、スタンノリル骨格のようなジアニオン状態で安定なヘテロサイクル誘導体と2つの脱離基を有する二官能性の遷移

金属塩との反応を行えば、これまでに限られた π 配位子(ホウ素原子を含むヘテロサイクルや炭化水素系配位子)と遷移金属種との組み合わせのみでしか合成が達成されていない(*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 943., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8003–8010 *etc.*), 遷移金属原子と有機配位子が交互に連結した多積層型高分子(マルチデッカー型)金属錯体の合成が可能であると考えられる(図 3)。

4. 研究成果

<主鎖にヘテロリル配位子をもつマルチデッカー型有機金属ポリマーの合成>

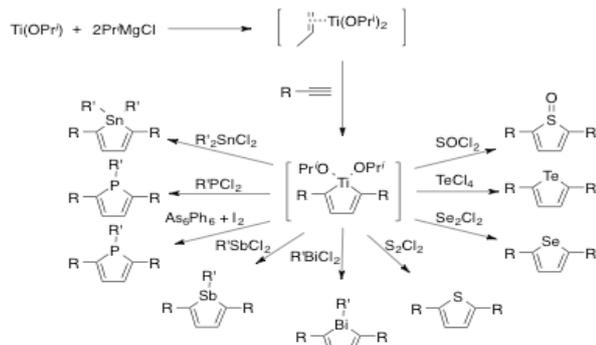
我々は、単核のチタナシクロペンタジエン誘導体とジクロロジフェニルスズとの反応によりスタンノール誘導体が得られることを明らかにしている。得られるスタンノール誘導体は、リチウム等との還元反応によりジアニオン状態へと容易に変換可能であるという報告に基づき、得られるジアニオン種(スタンノリル誘導体)と種々の多官能性の遷移金属塩との重縮合の検討を行った。スタンノリルジアニオン(2)と FeCl_2 および CoCl_2 との重縮合を行ったところ、それぞれ赤茶色、深緑色の一般的な有機溶媒に不溶な固体が得られたことから目的のマルチデッカー型金属錯体の生成が示唆された(図 4)。さらに、スタンノール骨格に、可溶性のトリヘキシルシリル基を導入することで、わずかではあるが、THF やクロロホルム等の有機溶媒に可溶な有機金属ポリマーの合成に成功した。

<ホスホリルアニオン中間体を經由する種々の遷移金属を含む有機金属ポリマーの合成>

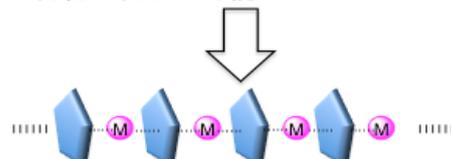
我々は、上述の有機チタンポリマーを經由する手法により主鎖骨格にホスホール骨格を有する高分子の合成に成功している。ここで得られたホスホール骨格はリチウム等の還元剤との反応により容易にモノアニオン(ホスホリアニオン)状態へと変換される事が報告されている。このような特徴を活かし、主鎖に組み込まれたホスホール骨格をリチウムにより還元すると、効率よく高分子反応が進行し、反応活性点として、ホスホリルアニオン骨格を有する前駆体高分子の合成に成功した(図 5)。さらに、ホスホリルアニオンの η^5 型 π 配位子としての特徴に着目すれば、単官能性のメタロセンとの反応により、様々なホスファミタロセン骨格を主鎖骨格に導入することができると考えられる。例えば、単官能性のハーフフェロセン錯体との反応を行うと、主鎖にホスファミタロセン骨格を有するポリマーが得られることを明らかにした。また、ホスホリルアニオン骨格をもつ前駆体高分子から誘導されるスタナホスホール骨格を有する反応性高分子と、単官能性のハーフチタノセン錯体との高分子により主鎖骨格にホスファミタノセン骨格を有する有機金属ポリマーの合成についても成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)



位置選択的に置換基が導入されたヘテロサイクル化合物の合成が可能



マルチデッカー型錯体

M : 遷移金属元素 Heterocycle

図 3 チタナシクロペンタジエン誘導体を経由する各種ヘテロール類の合成

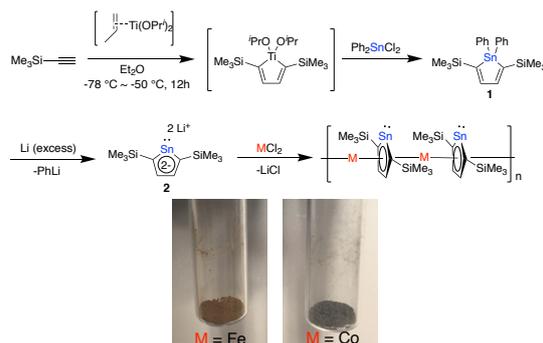


図 4 ヘテロリル配位子をもつマルチデッカー型有機金属ポリマーの合成

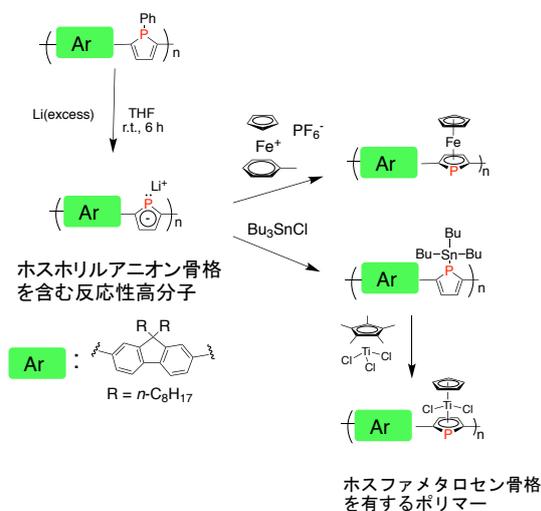


図 5 ホスファミタロセン骨格を含む有機金属ポリマーの合成

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① ホスファミタロセン骨格を有する有機金属ポリマーの水素分子吸着に関する研究、西山 寛樹・石橋 一伸・須藤 裕之・松本 満・長谷川 直樹・川口 博之・田中 一義・稲木 信介・富田 育義、日本化学会第 97 春季年会(2017).
- ② ホスホリルアニオン部位をもつ反応性高分子を経由するリン原子を含有する各種機能性 π 共役ポリマーの合成、林 優美子・青田 紘和・西山 寛樹・稲木 信介・富田 育義、第 13 回相模ケイ素フォーラム(2018).
- ③ Synthesis of end-phosphole polymers by organocatalyzed living radical polymerization、Zheng Feng・Chen-gang Wang・西山 寛樹・稲木 信介・富田 育義、第 13 回相模ケイ素フォーラム(2018).
- ④ ホスホリルアニオン骨格を有する反応性高分子を経由したリン原子含有各種機能性 π 共役高分子の合成、林 優美子・青田 紘和・西山 寛樹・稲木 信介・富田 育義、第 37 回無機高分子研究討論会(2018).
- ⑤ ホスホリルアニオン骨格を有する反応性高分子を経由するインターエレメント結合を有するホスホール含有 n 共役高分子の合成、林 優美子・青田 紘和・西山 寛樹・稲木 信介・富田 育義、日本化学会第 99 春季年会(2019).

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。